1/7/3DIALOG(R) File 350: Derwent WPIX (c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv. 013274999 WPI Acc No: 2000-446919/200039 Polyacetal copolymer with both high resilience and rigidity as well as high thermal stability used in parts for mechanical, electric/electronic Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAH) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001 Patent Family: Kind Patent No. Date Applicat No. Kind Date Week JP 2000159850 A 20000613 JP 98317348 19981109 200039 B Priority Applications (No Type Date): IP 98285893 A 19980924 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes IP 2000159850 A 12 C08G-002/28 Abstract (Basic): JP 2000159850 A NOVELTY - Linear polyacetal copolymer, giving melt flow index (MFI) of up to 1.0g/10 minutes, obtained by decompose/removing unstable chain end portion thereof. MFI measurement conducted according to ASTM-D1238, 190degreesC and 2169g. DETAILED DESCRIPTION - Detailed Description - Said process of decompose/removing unstable chain end portion is conducted as descibed below: Polyacetal copolymer (abbreviated as PAC) is heat-treated in molten state in the presence of quarternary ammonium compound of formula (1) containing 0.05-50 weight ppm as nitrogen derived from a quart. -ammonium compound (abbreviated as QAC) of formula (2) per the sum of PAC and QAC at up to 260degreesC. Formula (1)-p R1-R4=1-30C alkyl, 6-20C aryl, aralkyl group wherein at least one of 1-30C alkyl group is substituted by 6-20C aryl group, alkylaryl group wherein at least one of 6-20C aryl group is substituted by 1-30C alkyl group; n=integer 1-3; X=OH or 1-20C carboxylic acid, oxo acids, inorganic thic acids or residual group of 1-20C organic thio acids. Formula (2)-p P=ppm quantity of QAC per sum of oxymethylene copolymer and QAC; 14-atomic weight of nitrogen; Q=molecular weight of QAC.

USE - Used as an engineering plastics in various parts for mechanical, car and electric/electronic equipments.

ADVANTAGE - Product excels in combination of high resilience and rigidity, as well as high thermal stability. pp; 12 DwgNo 0/0

Derwent Class: A25; A85; A95 International Patent Class (Main): C08G-002/28 International Patent Class (Additional): C08G-002/06; C08K-003/00; C08K-005/00; C08K-005/19; C08L-059/00; C08L-101-00

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-159850 (P2000-159850A) (43)公開日 平成12年6月13日(2000.5.13)

(51) Int. CL. 7		織別記号	FI					7-73-h'	(参考
CD8G 2/28 2/06			C680	2/2	8		41	002	
				2/0	6		43		
C08K	3/00		COSE	3/00	0				
	5/00			5/00	0				
	5/19			5/19	9				
		審查部	球 未請求	装款	項の数14	OL	(全12頁)	最終頁	に続く
(21)出顧番号		待顧平10-317348	(71)	出額人	00000003	-	A 24		
(22) 出願日		平成10年11月9日(1998.11.9)	(72) 5	大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 (72) 発明者 谷村 徳孝					3号
(31)優先権主張番号		特顯平10-285893	(12)	E-03/98			通3丁目13:	SR-1 H9/	of T
(32) 優先日		平成10年9月24日(1998.9.24)			業株式会		72011212	BE T VETI	400
(33)優先権主張国			(72) 5	節用者					
		H- (7.7)	(10/)	C > 1 14			第3丁目13	81:1 1/01 / I	成工
					業株式会			,	
			(74) €	人取引					
					弁理士	清水	猛 (外3:	名)	
			1						

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ボリアセタールコボリマー及びその組成物

(57) 【要約】

【鉄題】 高い物性を持ちながら、高度な剛性を維持すると同時に厳しい成形条件下でも分解の少ない非常に熱安定性に優れたポリアセタールコポリマー及びその組成物を提供する。

「除分手段」 特定の第4級アンモニウム化合物の存在 下に不安定な来機師の分解除法規理を経て得られたAS TM-D1238に準拠して測定した190℃、216 9gの条件下でのメルトフローインデックス(MFI) が1.0g/10分以下である機杖ポリアセケールコポ リマー、および減熱状ポリアセクールコポリマーを用い たポリアセケール側胎組成物。

【効果】 特定の第4級アンモニウム化合物の存在下に 不安定な床端部の分解除法処理を総て得られたメルトフ ローインデックスMF 「が1.0g/10分以下のポリ アセタールコポリマー及びその組成物は、高い物性と熱 安定性を有している。

【特許請求の範囲】

(請求項1) ASTM-D1238に摩根して翻定した190で、2169gの条件下のメルトフローインデックス(MFI)が1.0g/10分以下である線状ポリアセタールコポリマーであって、且つ該ポリアセタールコポリマーが下記に示すポリアセタールコポリマーの有する不安に未実態の分解法処理を軽で得られたものであることを特徴とするポリアセタールコポリマ

【不安定な未獎部の分解除去想題】下記一般式 (1) で 10 表わされる少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物 が、ボリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化 台物の合計重量に対する下記式 (2) で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.0 5~50 重電り P m 存在下に、ボリアセタールコポリマーの融 成以上 26 0 で以下の強度で、ポリアセタールコポリマーを溶解させた状態で熱処理する。

(式中、R1、R1、R1、R1、R1は、各々独立して、炭 透数1~30の非價級アルキル基または置換アルキル 其: 炭素数6~20のアリール基: 炭素数1~30の非 鬱染アルキル基または鬱染アルキル基が少なくとも1個 の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラルキル 其:又は炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個 の炭素数1~30の非微換アルキル基または置換アルキ ル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換 アルキル基または器様アルキル基は直轄状、分岐状、ま たは瑕状である。と記器換アルキル基の路線基はハロゲ ン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ 基、又はアミド基である。また、上記非階機アルキル 基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は 水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。nは1~ 3の整数を表わす。Xは水酸基、又は炭素数1~20の カルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、 無機チオ酸もしくは炭素数1~20の有機チオ酸の酸残 基を歩わす。)

F×14/Q (2)

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のオキシメチレン共連合体及び第4級アンモニウム化合物の合計重量に 対する量(ppm)を表わし、14は窒素の原子量であ 40 のは第4級アンモニウム化合物の分子量を表わ す。)

【請求項2】 一般式(1) におけるXが、水酸基、または炭酸、硼酸、硫酸、カルボン酸 酸酸現基であることを特徴とする請求項1に記載のポリアセクールコポリマー。

【請求項3】 カルボン酸が、絨酸、酢酸及びプロピオン酸からなる群から幾ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載のポリアセタールコポリマ

[請求項4] 一般式(1)におけるR'、R'、R'、 R'、 及びR'が、各々独立して、 炭素数1~5のアルキル基又は炭素数2~4のヒドロキシアルキル基であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリアセタールコポリマー。

2

【請求項5】 一般式 (1) における R'、R'、 R'、 及び R'の少なくとも1つが、ヒドロキシエチル 基であることを特徴とする請求項4に記載のポリアセタ ールコポリマー。

【請求項名】 ポリアセタールコポリマーが、トリオキ サンを主モノマーとし、環状エーデル及び/又は環状ホ ルマールをコモノマーとして、三フッ化ホウ薬、三フッ 化市ウ薬木和物、及び電楽原子または高質量子を含む有 撥化合物と三フッ化ホウ薬との配配新化合物の帮から選 ばれた少なくとも1種を重合触数として、該重合物を 生成コポリマーに対して三フッ化ホウ素量として38p m以上30pm以下になるように用いて共産合するこ とにより得られたものであることを特徴とする請求項1 ~6のいずれか記載のポリアセラールコマー1

【請来項7】 トリポキサンと環状エーテル及び/又は 環状ホルマールとの混合物中の水、焼酸、メチルアルコ ールの合計濃度が水焼乳濃度で20ppm以下であることを特徴とする請求項6記載のボリアセタールコポリマー。

【請求項9】 下記(A)と(B)からなるポリアセタ 一ル樹脂組成物。

30 (A) 額求項1~8のポリアセタールコポリマー。 (B) ASTM-D1238に準拠して确定した190 で、2169gの条件下でのメルトフローインデックス (MFI)が1.0g/10分を超える線状ポリアセタールコポリマー及び/又は線状ポリアセタールホモポリマー。

【請求項10】 (A) のMF1が0. 1~1.0g/ 10分、(B) のMF1が10~300g/10分であって、且つ(A) の影合が30重整な以上であることを特徴とする請求項9記載のポリアセタール樹脂組成物。 【請求項11】 MF1が1.0g/10分以上であることを特徴とする請求項9又は10記載のポリアセタール樹脂組成物。

[請求項12] (B) が請求項1記載の不安定な末蝶 部の分解除去処理を経て得られたポリアセタールコポリ マーであることを特徴とする請求項9~11記載のポリ アセタール措能報序物。

【請求項13】 請求項1~12のポリアセタールコポ リマー又はポリアセタール制能組成物100重銀部に対 し、(A)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を 6 含む重合体又は化合物、中酸細足利、耐酸(光)安定 剤、離型(潤滑)剤の少なくとも1種を0.1~10重 量部と(B)補強剤、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性 エラストマーの少なくとも1種を0~60重量部と

(C) 顔料 0~5 重量器を含有してなることを特徴とす る靭件と熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物。 【請求項14】 ギ酸補足剤としてステアリン酸カルシ ウムをポリアセタールコポリマー又はポリアセタール樹 粉組成物100乗量部に対し0.01~1軍量部を含有 してなることを特徴とする請求項13ポリアセタール樹 脂细成物.

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は高度な制性を有し、 かつ熱安定性にも優れたポリアセタールコポリマーに関 する.

[0002]

【従来の技術】ポリアセタールコポリマーは、バランス のとれた機械物性と優れた階疲労特性を有し、また、耐 熱性、耐薬品性、電気特性、揩動性等の性質に優れ、且 つ成形加工性にも優れていることから、エンジニアリン 20 グプラスチックとして、機械部品、自動車部品、電気・ 電子部品等の広範囲の用途に用いられている。しかしな がら、多くの用途にとって朝性が不足している。

【0003】従来から例えば、ウレタン系、エステル 系、オレフィン系等の熱可塑性エラストマーをポリアセ タール樹脂に添加して耐衝撃性を改善する試みが実施さ れてきた。しかしながら、この方法では、靱性向上と引 き換えに、ポリセタール樹脂の利点である高い脚性や耐 薬品性が損なわれるという問題が有り、用途が限定され るのが普通である。また、特閣平6-199972号公 30 報には、メルトフローインデックスの小さい超高分子量 のポリアセタールコポリマーと慣用の添加物より成るポ リアセタール成形材料が提案されている。この成形材料 は、熱可塑性エラストマーを添加しなくても高い脚性を 有しており、上記した熱可塑性エラストマー添加による 問題点を问避することが可能である。しかしながら、こ の成形材料は靭性の点では満足できるものの, 熱安定性 が不足しており実用に供するためには熱安定を改良する ことが必要である。

押し出し成形により、成形体に加工されて用いられる が、樹脂のメルトフローインデックスが小さくなると溶 融粘度が上昇し、通常の成形条件で加工することが困難 になってくる。したがって、成形温度を上げて溶脱粘度 を下げて加工することになるが、成形温度を上げるとボ リセタール樹脂が分解して、ホルムアルデヒドが発生 し、これが射出成形時に金型に付着(モールドデボジッ ト) したり、周囲の環境を悪化させるという問題が発生 する。また、発生したホルムアルデヒドが微化されて鏡 酸が生成し、この錯變によりポリマー主領が切断されて 50 の炭素数1~30の非常橡アルキル薬または器機アルキ

ポリマーの低分子量化が発生したり、蟻酸が更にポリマ 一の分解を促進するという悪循環に陥ることになる。

【0005】よって、メルトフローインデックスの小さ い超高分子量のポリアセタール樹脂には特に高い熱安定 性が要求されるのである。従来ポリアセタールコポリマ 一の熱安定性向上のために、ポリアタールコポリマーに 存在する熱的に不安定な部分 (- (OCH:), - OH 基〕を水やメタノールあるいはアンモニアやアミン額等 の存在下に押出機等で溶融加水分解し安定化することが 10 行われてきたが、これら従来の安定化方法では超高分子 最のポリアセタールコポリマーに要求される高い熱安定 性を達成することはできない。また、これら従来の安定 化方法では、安定化処理中にポリマー主鎖の分解が起こ りポリマーが低分子量化するといった問題も発生する。 熱可塑性エラストマーが添加されていない市販のポリア セタール樹脂には、メルトフローインデックスが1以下 のものが存在しないが、これは、熱安定が不十分である ため、上記した問題が発生し実際の成形加工に用いるこ とができないためであると推定される。

[00006]

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、高い 制性を持ちながら、高度な剛性を維持すると同時に厳し い成形条件下でも分解の少ない非常に熟安定性に優れた ポリアセタールコポリマー及びその組成物を提供するこ とにある。

[0007]

「課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意検討し た結果、分子量としてメルトフローインデックス(MF で1.0g/10分以下である線状ポリアセタール コポリマーであって、且つ該ポリアセタールコポリマー が下記に示す特定の不安定な末端部の分解除去処理を経 て得られたものである場合のみ、上記課題を解決できる ことを見出し本発明を完成するに至ったものである。 「不安定な末端部の分解除去処理」下記一般式(1)で 表わされる少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物 が、ポリアヤタールコポリマーと第4級アンモニウム化 合物の合計重量に対する下記式(2)で表わされる第4 級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.0 5~50重量ppm存在下に、ポリアセタールコポリマ 【0004】ボリアセタール樹脂は、一般に射出成形や 40 一の融点以上260℃以下の温度で、ボリアセタールコ ポリマーを溶脱させた状態で熱処理する。

[0008]

[R' R' R' R' N'], X" (式中、R'、R'、R'、R'は、各々独立して、炭 楽数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル 基: 炭素数6~20のアリール基: 炭素数1~30の非 置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個 の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラルキル 基:又は炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個

ル基で隆換されたアルキルアリール基を表わし、非置換 アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、ま たは環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲ ン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ 基、又はアミド基である。また、上記非畿換アルキル 基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は 水器原子がハロゲンで開換されていてもよい。11は1~ 3の整数を表わす。Xは水酸基、又は炭素数1~20の カルボン酸、ハロゲン化水器以外の水素酸、オキソ酸、 無機チオ酸もしくは炭素数1~20の有機チオ酸の酸残 10 濃度の0.20倍することにより得られる。 基を表わす。)

[0009] P×14/Q (2)

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のオキシメチレ ン共重合体及び第4級アンモニウム化合物の合計重量に 対する量(ppm)を表わし、14は窒素の原子量であ り、Qは第4級アンモニウム化合物の分子量を表わ す。)

以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明のポリア セタールコポリマーのメルトフローインデックス (MF 1) は1. 0g/10分以下であることが必須である。 好ましくはMFIが0.8g/10分以下、より好まし くは0.5g/10分以下である。最も好ましくはMF Iが0.2g/10分以下である。MFIが1.0g/ 10分を超えると、 靭性向上が充分でない。

【0010】ポリアセタールコポリマーは、トリオキサ ンと環状エーテル及び/又は環状ホルマールを少なくと も1種のカチオン活性無謀の存在下に共乗合することに より製造することができる。環状エーテル及び/又は環 状ホルマールの具体例としては、エチレンオキサイド、 キセパン、1、4~ブタンジオールホルマール等が挙げ られる。中でも1、3-ジオキソランは、少量のカチオ ン活性触媒でも共重合可能で、MFI1.0g/10分 以下で且つ熱安定にも優れたポリアセタールコポリマー を得るためには最も好適なコモノマーである。これら、 コモノマーの使用量は、トリオキサンに対し0.02~ 15モル%が好ましく、0.1~10モル%が更に好ま しい。又、ポリオキシメチレンコポリマーの分子量調節 のために、必要ならば適当な分子量調整剤、例えばメチ ラール等を使用しても良い。

【0011】また、トリオキサンやコモノマー中に含ま れる活性水素(〇日の水素)を有する水、メチルアルコ ール、蟷蹬等の不締物が大量に存在すると、重合時にこ れらが連鎖移動反応することによって、生成ポリマーの 低分子量化が起こり、本発明の目的とするMFI1.0 g/10分の超高分子量コポリマーが得られにくくな る。更に、活性水素 (OHの水素) を有する水、メチル アルコール、機酸等の不純物が連鎖移動反応すると重合 時に不安定末端部分 (- (OCH:)。-OH基) が生

そこで、重合時の低分子量化と不安定末端部分の生成を 低波するために、トリオキサンやコモノマー中の水、メ チルアルコール、蟻酸等の活性水素を有する不純物の濃 度を蒸留及び吸着等によって振力減らす必要が有る。実 用的には、活性水素を有する不純物濃度を水の濃度に換 算し、その合計濃度をトリオキサンとコモノマーの合計 器に対して20ppm以下にすることが好ましい。水湯 度への換算は、具体的には、メチルアルコールの場合は メチルアルコール濃度の0、28倍、鱗酸の場合は鱗酸

【0012】重合触媒としては、ルイス酸、プロトン酸 及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好 ましい。ルイス酸としては、例えば、ホウ酸、スズ、チ タン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物が挙げ られ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化 チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモ ン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。また、プロト ン酸、そのエステルまたは無水物の具体例としては、パ ークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、バークロ 20 ル酸-3級プチルエステル、アセチルバークロラート、 トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート等 が挙げられる。中でも、三フッ化ホウ素;三フッ化ホウ 素水和物;及び酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物 と三フッ化ホウ漆との配位錯化合物が好ましく、具体的 には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ 素ジーnープチルエーテルを好適例として挙げることが できる。

【0013】一般にポリアセタールの合成における重合 触媒使用量は、重合速度と生成物の分子量を勘案して決 プロピレンオキサイド、1、3 ージオキソラン、トリオ 30 められる。本発明のMFI1、0g/10分以下で目つ 熱安定にも優れたポリアセタールコポリマーを得るため の具体的に好適な重合触媒使用量範囲とは、該ポリアセ タールコポリマーの生成重量を基準に3ppm以上30 ppm以下、好ましくは5ppm以上15ppm以下で ある。ここに言う触媒報は、重合時に調合した反応成分 の比率から求めたものではなく、実際に得られた組成物 を分析し、三フッ化ホウ素が重合触媒として用いられた と見なして換算して求めた値である。

【0014】例えば、極端に触媒を減らして重合操作を 40 行なった場合、據脳の収率が低下し、生成樹脂あたりの 触媒量が却って増えてしまう場合などもこの測定法によ り原因を知ることができる。重合触媒使用量が適切な範 開を下回った場合には、重合収率が低下し、生産性が大 きく低下するという実用上好主しくない問題が発生す る。また、電合触媒使用量が適切な範囲を上回る場合に は、重合時の副反応の増加及び生成したポリマーの分解 により本発明のMFIが1、0g/10分以下の超高分 子最ポリアセタールコポリマーが得られにくくなる。ま た、残留した重合触媒によりポリマー分解が促進され、 成しポリアセタールコポリマーの熱安定性が低下する。 50 ポリマーの熱安定が悪化する。重合方法としては、特に

制限はないが、例えば、娘状重合を挙げることができ、 この現状重合はバッチ式、連続式のいずれであってもよ い。この塊状重合は、溶融状態にあるモノマーを用い、

重合の進行とともに固体塊状のポリマーを得る方法が一 般的である。

[0015]以上の重合で得られたポリアセタールコポ リマーには、熱的に不安定な末端部 (- (OCH:)。 〇日基〕が存在するため、そのままでは実用に供する ことはできない。そこで、不安定な末端部の分解除去処 理を実施することが必要であるが、本発明においては、 次に示す特定の不安定末端部の分解除表処理を行なうこ とが必須である。特定の不安定末端部の分解除去処理と は、下紀一般式(1)で表わされる少なくとも1種の第 4級アンモニウム化合物の存在下に、ポリアセタールコ ポリマーの融点以上260℃以下の温度で、ポリアセタ ールコポリマーを溶融させた状態で熱処理するものであ

[0016]

[R' R' R' R' N']. X" (1) 素数1~30の非電換アルキル基または置換アルキル 基:炭素数6~20のアリール基:炭素数1~30の非 置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個 の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラルキル 基:又は炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個 の炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキ ル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換 アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、ま たは環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲ ン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ 基、又はアミド基である。また、上記非羅換アルキル 基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は 水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 n は1~ 3の整数を表わす。Xは水酸基、又は炭素数1~20の カルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、 無機チオ酸もしくは炭素数1~20の有機チオ酸の酸残 基を表わす。)

【0017】本発明に用いる第4級アンモニウム化合物 は、上記一般式(1)で表わされるものであれば特に制 限はないが、一般式(1) における R'、R'、R'、 40 チレン共重合体に対する濃度 (重量 ppm) を表わし、 及びR'が、各々独立して、炭素数1~5のアルキル基 又は炭素数2~4のヒドロキシアルキル基であることが 好ましく、この内更に、R'、R'、R'、及びR'の 少なくとも1つが、ヒドロキシエチル基であるものが特 に好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウム、 テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウ ム、テトラーn - プチルアンモニウム、セチルトリメチ ルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウ ム、1、6-ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニ

ム)、トリメチルー3-クロロ-2-ヒドロキシプロピ ルアンモニウム、トリメチル (2-ヒドロキシエチル) アンモニウム、トリエチル (2~ヒドロキシエチル)ア ンモニウム、トリプロビル (2-ヒドロキシエチル)ア ンモニウム、トリーnープチル (2-ヒドロキシエチ ル)アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、 トリエチルベンジルアンモニウム、トリプロピルベンジ ルアンモニウム、トリーnープチルベンジルアンモニウ ム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェ 10 ニルアンモニウム、トリメチル-2-オキシエチルアン モニウム、モノメチルトリヒドロキシエチルアンモニウ ム、モノエチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、オ クダデシルトリ (2-ヒドロキシエチル) アンモニウ ム、テトラキス (ヒドロキシエチル) アンモニウム等 の、水酸化物:塩酸、臭酸、フッ酸などの水素酸塩:磁 酸、硝酸、燐酸、炭酸、ホウ酸、塩素酸、よう素酸、珪 酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クロロ硫酸、ア ミド硫酸、二硫酸、トリボリ燐酸などのオキソ酸塩:チ オ硫酸などのチオ酸塩;蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブ (式中、R¹ 、R¹ 、R¹ 、R⁴ は、各々独立して、炭 20 タン酸、イソ醋酸、ペンタン酸、カプロン酸、カプリル 酸、カプリン酸、安息香酸、シュウ酸などのカルボン酸 塩等が挙げられる。中でも、水酸化物(OH)、硫酸 (HSO, SO, SO, SO, SE)、炭酸(HCO, CO, **)、ホウ酸(B(OH), *)、カルボン酸の塩が好 ましい。カルボン酸の内、蟻酸、酢酸、プロピオン酸が 特に好ましい。これら第4級アンモニウム化合物は、単 独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用い てもよい。また、上記第4級アンモニウム化合物に加え て、公知の不安定末端部の分解促進剤であるアンモニア 30 やトリエチルアミン等のアミン類等を併用しても何ら差 し支えない。

> 【0018】用いる第4級アンモニウム化合物の量は、 ボリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物 の合計重量に対する下記式 (2) で歩わされる第4級ア ンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05~ 50重量ppm、好ましくは1~30重量ppmであ ъ.

PX14/Q (2)

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のポリオキシメ I4は窒素の原子量であり、Qは第4級アンモニウム化 合物の分子量を表わす。)

第4級アンモニウム化合物の添加量が0.05重量pp m未満であると不安定未端部の分解除去速度が低下し、 5 0 重量 p p m を超えると不安定末端部の分解除去後の ポリアセタールコポリマーの色調が悪化する。

[0019] 本発明の不安定末端部の分解除去処理は、 融点以上260℃以下の湿度でポリアセタールコポリマ 一を溶融させた状態で熱処理することにより途成され ウム)、デカメチレン~ビス~(トリメチルアンモニウ 50 る。用いる装置には特に創設はないが、押出機、ニーダ

一等を用いて熱処理することが好適である。また、分解 で発生したホルムアルデヒドは減圧下で除去される。第 4級アンモニウム化合物の添加方法には特に制約はな く、重合触媒を失活する工程にて水溶液として加える方 法、重合で生成したポリアセタールコポリマーバウダー に吹きかける方法などがある。いずれの添加方法を用い ても、ポリアセタールコポリマーを熱処理する工程で添 加されて居れば良く、押出機の中に注入したり、押出機 等を用いてフィラーやピグメントの配合を行う品種であ

工程で不安定末端除去操作を実施してもよい。 【0020】不安定未端除去操作は、重合で得られたポ リオキシメチレン共重合体中の重合触媒の失活させた後 に行なうことも可能であるし、また重合触媒を失括させ ずに行なうことも可能である。並合触媒の失活操作とし ては、アミン統第の拡基性の水溶液中で重合触機を中和 失活する方法を代表例として挙げることができる。ま た、重合触媒の失活を行なわずに、融点以下の温度で不 活性ガス雰囲気下で加熱し、重合触媒を揮発低減した後 本不安定末端除去操作を行なうことも有効な方法であ る。

【0021】以上の特定の不安定末端部の分解除去処理 により、不安定未端部が殆ど存在しない非常に熱安定性 に優れたポリアセタールコポリマーを得ることができ る。また、この不安定未端部の分解除去処理によれば、 従来法のように処理中にポリマー主鎖が分解しポリマー 分子量が低下するといったことが殆ど無いため、超高分 子量ポリアセタールコポリマーを得るためには非常に好 都合た方法である。本発明のメルトフローインデックス ポリマーに、メルトフローインデックスが1.0g/1 0分を超える線状ポリアセタールコポリマー及び/又は 終状ポリアヤタールホモポリマーを混合し、ポリマーの 柳性を大きく損なうこと無く、ポリマーの流動性と剛性 を向上させることができる。

【0022】用いる本発明のポリアセタールコポリマー のメルトフローインデックスは $0.1 \sim 1.0 g / 10$ 分、混合する線状ポリアセタールコポリマー及び/又は 線状ポリアセタールホモポリマーのメルトフローインデ ックスは10~300g/10分、目つ本発明のポリア 40 セタールコポリマーの割合が30重量%以上になるよう に混合することが好ましい。更に、混合して得られたポ リアセタール樹脂組成物のメルトフローインデックスを 1. 0g/10分以上にすることが、成型のしやすさか らより好ましい。

[0023] また、混合する線状ポリアセタールコポリ マー及び/又は線状ポリアセタールホモポリマーとして は、本発明の特定の不安定末端部の分解除去処理を経て 得られたポリアセタールコポリマーを用いることが、混 合後の熱安定性に非常に優れるため特に好ましい。混合 50 プタンジオールービスー「3- (3.5-ジーtーブチ

方法には特に制限はなく、例えば、それぞれのペレット 同士を単純に混合してそのまま射出成形機等で所定の成 形体に加工することも可能であるし、またそれぞれのペ レット同士を混合後押出機等で溶融混錬してベレットを 得たあと射出成形機等で所定の成形体に加工することも 可能であり、いずれの方法を用いても得られたポリマー の創性でが開性に参昇はない。

[0024] 混合に用いる線状ポリアセタールコポリマ 一及び/又は線状ポリアセタールホモポリマーのメルト れば、樹脂ペレットに該化合物を添着し、その後の配合 10 フローインデックスは、使用する用途に応じて適時選択 すれば良く、例えば流動性の要求される用途に対して は、高いメルトフローインデックスを有するポリマーを 選択すればよい。また、流動性の要求される用途に対し ては、メルトフローインデックス以外に低融点、例えば **酵点が155℃~160℃料準のポリアセタールコポリ** マーを選択することも有効な方法である。更に、操作が 要求される用途に対しては、線状のボリアセタールホモ ポリマー又は、融点の高い、例えば融点が167℃以上 のポリアセタールコポリマーを選択することが有効な方 法である。いずれにしても、本発明のメルトフローイン デックスが1、0g/10分の超高分子量ポリアセター ルコポリマーに、メルトフローインデックスが1.0g /10分を超える線状ボリアセダールコボリマー及び/ 又は線状ポリアセタールホモポリマーを混合する方法に より、用途に応じて、様々な朝性、剛性、遊動性、熱安 定性を持ったポリアセタール樹脂組成物を簡便に得るこ とが可能である。

【0025】本発明のポリアセタールコポリマー又はポ リアセタール樹脂組成物に用途に応じて適当な添加剤を が1.0g/10分以下の超高分子量ポリアセタールコ 30 配合することにより、実用に供し得る期性と熱安定とも に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができ る。好適な具体的としては、ポリアセタールコポリマー 100重量部に対し、(A)酸化防止剤、ホルムアルデ ヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸補足剤、 耐候 (光) 安定剤、離型 (潤滑) 剤の少なくとも1種を 1~10軍量部と(B)補強剤、導電材、熱可塑性 樹脂、熱可塑性エラストマーの少なくとも1種を0~6 0 車量部と (C) 顔料 0 ~ 5 車量部を含有してなるボリ アセタール権脂組成物を挙げることができる。

> 【0026】酸化防止剤としてはヒンダートフェノール 系酸化防止剤が好ましい。具体的には、例えばローオク タデシル-3-(3',5'-ジ-t-プテル-4'-ヒドロキシフェニル) ープロビオネート、nーオクタデ シル-3-(3'-メチル-5'-t-ブチル-1'-ヒドロキシフェニル) ~プロピオネート、n-テトラデ シル-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'~ヒド ロキシフェニル) -プロピオネート、1、6-ヘキサン ジオールーピスー [3-(3,5-ジー1-ブチル-4 -ヒドロキシフェニル) -プロピオネート1、1、4-

ルー4-ヒドロキシフェニル)ープロピオネート]、ト リエチレングリコールーピスー [3-(3-1-ブチル ~ 5~メチル~4~ヒドロキシフェニル) -プロピオネ ート]、テトラキス [メチレン-3-(3'.5'-ジ - L - プチル- 4 · - ヒドロキシフェニル) プロピオネ ート] メタン、3、9ービス [2-{3-(3-t-ブ チルー4-ヒドロキシー5-メチルフェニル) プロビオ ニルオキシ} - 1、1 - ジメチルエチル1 2、4、8、 10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、N、 N'-ビス-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4' - ヒドロキシフェニル) プロピオニルヘキサメチレンジ アミン、N, N'ーテトラメチレンーピスー3~ (3' -メチル-5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェノ ール) プロピオニルジアミン、N、N* -ビス- [3-(3, 5-ジー:-プチルー4-ヒドロキシフェノー ル) プロピオニル] ヒドラジン、N・サリチロイルー N'-サリチリデンヒドラジン、3~(N-サリチロイ ル) アミノー1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビ ス [2-{3-(3,5-ジ-t-プチル-4-ヒドロ キシフェニル)プロピオニルオキシ エチル]オキシア 20 物等を挙げることができる。他の半醛補足剤としては、 ミド等が挙げられる。

【0027】好ましくは、トリエチレングリコールービ スー「3-(3-t-プチル-5-メチル-4-ヒドロ キシフェニル)ープロピオネート]及びテトラキス [メ チレン・3- (3', 5'-ジーt-プチル-4'-ヒ ドロキシフェニル) プロピオネート] メタンである。こ れらの酸化防止剤は1種類で用いても良いし、2種類以 上を組み合わせて用いても良い。ホルムアルデヒド反応 性窒素を含む重合体又は化合物の例としては、ナイロン 0、ナイロン6-12、ナイロン12等のポリアミド樹 脂、及びこれらの重合体、例えば、ナイロン6/6-6 /6-10、ナイロン6/6-12等を挙げることがで きる。また、アクリルアミド及びその誘導体、アクリル アミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合 体としては、アクリルアミド及びその誘導体と他のピニ ルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得 られたポリーβーアラニン共薫合体を挙げることができ る。これらのホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む重 合体は、1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合 40 キシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン わせても良い。

【0028】また、アミノ置換基を有するホルムアルデ ヒド反応性窒素原子を含む化合物の例としては、2.4 ージアミノーs vmートリアジン、2、4、6-トリア ミノーsvm-トリアジン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N、Nージフェニルメラミン、N. N-ジアリルメラミン、N. N', N', -トリフェニ ルメラミン、メレム、メロン、メラム、ベンゾグアナミ ン (2、4-ジアミノー6-フェニル-sym-トリア ジン)、アセトグアナミン (2, 4-ジアミノー6-メ 50 リン酸カルシウムである。本発明においては、2種以上

チルーsym-トリアジン), 2, 4-ジアミノー6-プチルーsym-トリアジン、2、4~ジアミノー6-ベンジルオキシーsym-トリアジン、2、4-ジアミ ノー6ープトキシーsvm・トリアジン、2、4ージア ミノー6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノー6-クロローs vm-トリアジン、2. 4-ジアミノー6-メルカプト-sym-トリアジン. 4-ジオキシー6-アミノーs vm-トリアジン。 2-オキシー4,6-ジアミノ-sym-トリアジン、 10 N.N.N', N'-テトラシアノエチルベンソプアナ ミン、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、トリ グアナミン、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミ ンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレート、アンメ リン、アセトグアナミン等である。これらのトリアジン 誘導体は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合 せて用いても良い。

12

【0029】 ギ酸補足剤としては、上記のアミノ微換ト リアジンやアミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドと の重縮合物、例えばメラミンーホルムアルデヒド重縮合 アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機 酸塩、カルボン酸塩又はアルコキシドが挙げられる。例 えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウ ムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸

塩、リン酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩であ

۵. 【0030】カルボン酸としては、10~36個の炭素 原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸が好まし く、これらのカルボン酸は水酸基で衝換されていてもよ 4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-1 30 い。脂肪族カルボン酸としては、カブリン酸、ウンデシ ル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペン タデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリ ン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグリセ リン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メ リシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、 エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン 酸、ソルゼン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン 酸、プロピオール酸、ステアロール酸、12~ヒドロキ シドデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロ 酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドキシ -8-オクタデカン酸、dl-エリスロ-9·10-ジ とドロキシオクタデカン酸等が浴げられる。

> [0031] 具体的な個としては、ジミリスチン酸カル シウム、ジバルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カ ルシウム、(ミリスチン酸…パルミチン酸) カルシウ ム、(ミリスチン酸-ステアリン酸)カルシウム、(バ ルミチン酸-ステアリン酸) カルシウムが挙げられ、中 でも好ましくは、ジバルミチン酸カルシウム、ジステア

1.4

のギ酸補足剤を潤時に添加してもよく、何等制限するも のではない。本発明で言う耐候(光)安定剤は、ベンゾ トリアソール系及び蓚酸アニリド系紫外線吸収剤及びヒ ンダードアミン系光安定剤の中から選ばれる1種若しく は2種以上が好ましい。

【0032】 ペンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例と しては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル~フェ ニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー 3'、5'-ジーιープチルーフェニル) ベンゾトリア ゾール、2~「2'~ヒドロキシー3'、5'~ビス (α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリア ゾール、2-(2'~ヒドロキシ-3'.5'-ジ-t ーアミルーフェニル) ベンゾトリアゾール、2~(2* -ヒドロキシー3'、5'-ジーイソアミルーフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2-「2'-ヒドロキシー 3'、5'~ビス~(a、a-ジメチルベンジル)フェ ニル] -2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド ロキシー4'ーオクトキシフェニル) ベンゾトリアゾー ル等が挙げられる。蓚酸アリニド系紫外線吸収剤の例と ッドピスアニリド、2-エトキシ-5-t-プチルー 2'-エチルオキザリックアシッドピスアニリド、2-エトキシー3'ードデシルオキザリックアシッドピスア ニリド等が維げられる。これらの紫外線吸収剤はそれぞ れ単独で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用 いても良い。

【0033】ヒンダードアミン系光安定剤の例として は、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビ ペリジン、4-ステアロイルオキシ-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシー 2. 2. 6. 6 - テトラメチルピペリジン、4~(フェ ニルアセトキシ) -2、2、6、6 - テトラメチルピペ リジン、4-ベンゾイルオキシー2、2、6、6-テト ラメチルピペリジン、4-メトキシ-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシー2、 2. 6. 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキ シルオキシー2、2、6、6 - テトラメチルピペリジ ン、4-ベンジルオキシ-2、2、6、6-テトラメチ ルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テト ラメテルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキ シ) -2, 2, 6, 6-テトラメテルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ) -2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン、4ー(フェニルカルパモ イルオキシ) -2, 2, 6, 6-テトラメチルピベリジ ン、ビス(2.2.6、6、6~テトラメチル-4~ピペリ ジル) -カーポネイト、ビス(2.2,6,6-テトラ メチルー4ーピベリジル)ーオキサレート、ピス(2. 2, 6, 6ーデトラメチルー4ーピペリジル)ーマロネ ート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ビベ

メチルー4-ビベリジル) ~アジベート、ビス(2. 2. 6. 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -テレフ タレート、1、2-ビス(2,2,6,6-テトラメチ ルー4 - ピペリジルオキシ) · エタン、α、α' - ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジルオキ シ) - p - キシレン、ピス (2、2、6、6、6 - テトラメ チルー4ーピペリジルトリレンー2、4ージカルバメー ト、ビス(2,2,6,6-テトラメチルー4-ビベリ ジル) - ヘキサメテレン-1,6-ジカルバメート、ト 10 リス(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジ ル) -ベンゼン-1、3、5-トリカルボキシレート、 トリス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジ ル) -ベンゼン-1、3、4-トリカルボキシレート、 1- [2- {3- (3. 5-ジ-t-ブチル-4-ヒド ロキシフェニル) プロピオニルオキシ! プチル] - 4 -[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェ ニル)プロピオニルオキシ]2、2、6、6 ーテトラメ チルピペリジン、1、2、3、4-プタンテトラカルボ ン酸と1.2.2.6.6-ペンタメチル-4-ピペリ しては、2-エトキシー2' -エチルオキザリックアシ 20 ジノールと8.8.8', 8', -テトラメチル-3. 9~ [2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン] ジエタノールとの結合物などが挙げら れる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独 で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良

【0034】中でも好主しい耐候剤は、2- 「2'-ド ドロキシー3', 5'-ビス (α, α-ジメチルベンジ ル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド ロキシー3'. 5' ージーtープチルフェニル) ベンゾ 30 トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'.5'-ジーt-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、ビス (1、2、2、6、6-ペンタメチル-4-ピペリジニ ル) セパケート、ピスー (N-メチル-2、2、6、6、6 ーテトラメチルー 4 - ピペリジニル) セパケート、ピス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジニル) セバケート、1、2、3、4-ブタンテトラカルボン酸 と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノ ールとβ、β、β'、β'、~テトラメチル-3、9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5) ウ 40 ンデカン]ジエタノールとの総合物である。

【0035】離型剤としては、アルコール、脂肪酸及び それらの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコ 一ル、平均重合度が10~500であるオレフィン化合 物、シリコーンが好ましく使用さされる。維強剤として は、無機フィラー、ガラス繊維、ガラスピーズ、カーボ ン繊維が挙げられる。また、導電材としては、導電性力 ーポンプラック、金属粉末又は繊維が挙げられる。熱可 塑性樹脂としては、ボリオレフィン樹脂、アクリル樹 脂、スチレン樹脂、ポリカーネート樹脂、未硬化のエポ リジル) - セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラ 50 キシ樹脂が挙げられる。また、これらの変性物も含まれ

15

る.

【0036】 熱可燃性エラストマーの代表側としては、 ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラスト マー、ボリスチレン系エラストマー、ボリアミド系エラ ストマーが挙げられる。本発明で用いられる顔料は0~ 5重量部の範囲で使用される。5重量部を超えると熱安 定性が低下し好ましくない。顔料としては、無機顔料及 び有機顔料が挙げられる。無機顔料とは樹脂の着色用と して一般的に使用されているものを言い、例えば、硫化 パルトブルー等を言う。有機節料とは総合ウゾ系、イノ ン系、フロタシアニン系、モノアゾ系等の顔料である。 [0037]

【発明の実施の形態】以下、実施例及び比較例よって、 本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによ って何ら固定されるものではない。尚、実施例及び比較 例中の用語及び測定法は以下のとおりである。

ベメチルアルコール、水、蟻酸の漆度ンメチルアルコー ルはガスクロバック55 (ジーエルサイエンス (株) 製)を充填したガラスカラムを装着したガスクロマトグ 20 ラフィーで水素炎イオン検出器により測定した。また、 水はカールフィッシャー水分計、蜷酸は水酸化カリウム による中和滴定で測定した。

[0038] <MI (melt index: g/10 min) >ASTM-D1238により東洋紡機製のM ELT INDEXERを用いて190℃、2169g の条件下でメルトインデックス (g/10min) を測 定した。

<三フッ化ホウ素濃度 (ppm) >ポリアセタールコボ リマーを1N-HC1で加熱分解した後、フッ楽イオン 30 電磁 (HOR [BA製) を用いてポリアセタールコポリ マー中のフッ素湯度を測定し、これを三フッ化ホウ素湯 度に換算した。

[0039] <曲げ弾性率(kg/cm²)、引張伸度 (%) >東芝(株)製IS-80A射出成形機を用い、 シリンダー温度200℃、射出圧力60kgf/c m'、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70 ℃にて試験片を作成し、曲げ弾性率はASTM-D79 引張伸度はASTM-D638に基づき測定した。 < I Z O D 衝撃強さ (kg·cm/cm) >東芝 (株) 製IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度20 0℃、射出圧力60kgf/cm',射出時間15秒、 冷却時間25秒、金型温度70℃にて試験片を作成し、 ASTM-D256に基づき、温度23℃、ノッチ有り にて測定した。

【0040】<ホルムアルデヒドガス発生速度(ppm /min) > 窒素気流下において、230℃、90分間 にポリオキシメチレン共重合体から発生するホルムアル デヒドガスを水に吸収した後滴定し測定する。測定した

16 りの平均のホルムアルデヒドガス発生速度を(ppm/ min)を計算した。ホルムアルデヒドガス発生速度が 小さい程数安定性に優れる。

<%、ppm>特に断らない限り、全て重量基準であ

[0041]

【実施例1】 熱媒を通すことができるジャケット付きの 2軸パドル型連続重合機を80℃に調整し、12kg/ Hrのトリオキサンと、コモノマーとして1、3-ジオ 亜鉛、酸化チタン、硫酸パリウム、チタンイエロー、コ IO キソラン444g/Hr(トリオキサン1モルに対して 0. 045 円ル) を連続的に添加した。トリオキサンと 1,3-ジオキソランの混合物中のメチルアルコール、 水、蟾蜍の合計濃度は水松篦濃度で12ヵヵmであっ た。さらに、重合触媒として、三フッ化ホウ素ジーn-プチルエーテラートが、トリオキサン1モルに対して 1. 5×10-5モルになるように、三フッ化ホウ素ジ -n-ブチルエーテラート1重量%のシクロヘキサン溶 被39.6g/Hrを連続的に添加し重合を行った。 【0042】 混合機から排出されたボリアセタールコポ リマーをトリエチルアミン 0. 1%水溶液中に投入し賃 合触媒の失活を行った。失活されたポリアセタールコポ リマーを読心分離機でろ渦した後、ろ渦後のポリアセタ ールコポリマ100重量部に対して、第4級アンモニウ ム化合物として水酸化コリン蟻酸塩(トリメチルー2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート)を含有し た水溶液1重量部を添加して、均一に混合した後120 ℃で乾燥した。水酸化コリン燐酸塩の添加量は窒素の量 に換算して20ppmとした。水酸化コリン蟻酸塩の添 加量は、添加する水酸化コリン蝴酸塩を含有した水溶液 中の水酸化コリン蟻酸塩の濃度を調整することにより行

【0043】この乾燥後のボリアセタールコポリマー1 00重量部に対して、酸化防止剤として、2,2'-メ チレンピスー (4-メチルーt-ブチルフェノール)を 0. 3重量部添加し、ベント付き2輪スクリュー式押出 機に供給した。押出機中の溶融しているポリアセタール コポリマー100重量部に対して水0.5重量部添加 し、押出機設定温度200℃、抑出機における滞留時間 5分で不安定末端部の分解を行った。不安定末端部の分 解されたオキシメチレン共重合体はベント真空度20T orrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストラ ンドとして押出されペレタイズされた。このペレット1 00重量部にさらに、ステアリン酸カルシウムを0.1 5 重量部、ナイロン66を0.05重量部混合し、ベン ト付き単軸押出機で溶融混錬することにより、最終のポ リアセタールコポリマーベレットを得た。得られたポリ アセタールコポリマーの三フッ化ホウ素濃度、MF1、 I Z Q D 衝撃強度、ホルムアルデヒドガス発生速度を表 1にまとめて示した。尚、このポリアセタールコポリマ 総ホルムアルデヒド量を90分間で割って、1分間当た 50 ーの曲げ弾性率は23000kg/cm'であり、実用

上充分な剛性を有している。

[0044]

【実施例2,3 比較例1~3】重合に用いるコモノマ 一の種類と重合触媒の使用量を変えて実施例1と間様の 実験を行なった。また、連鎖移動剤としてメチラールを トリオキサン1モルに対して0,0001~0,002 モル連続的に添加することによりMFIの調整を行なっ た。結果を、実施例1と合わせて表1にまとめて示し た。本発明の第4級アンモニウム化合物存在下で不安定 未端部が分解除去されたMFIが1g/I0分以下のボ 10 度200℃、押出機における滑留時間5分で不安定未端 リアセタールコポリマーは、高い朝性と熱安定性を併せ 持つことは明らかである。

[0045]

【実施例4~6】実施例4、5は水酸化コリン鱗酸塩の 使用量を変えて実施例1と同様な実験を行なった。ま た、実施例6は、水酸化コリン蜷酸塩に変えて水酸化ト リエチルコリン蜷酸塩(トリエチルー2-ヒドロキシエ チルアンモニウムフォルメート)を用いて実施例1と同 様な実験を行なった。得られたポリアセタールコポリマ 一の三フッ化ホウ素濃度、MFI、1200衛盤強度。 ホルムアルデヒドガス発生速度を表えにまとめて示し

[0046]

【比較例4】水酸化コリン蟻酸塩を添加せずに、以下の 方法により不安定末端部の分解を行なったこと以外は、

18 実施例1と全く同じ操作を行なった。結果を、実施例4 ~6と合わせて表2にまとめて示した。

[不安定部の分解除去方法] 乾燥後のポリアセタールコ ポリマー100重量部に対して、酸化助止剤として、 2. 2'-メチレンドスー (4-メチルー:-ブチルフ ェノール)を0.3重量部添加し、ベント付き2軸スク リュー式押出機に供給し、押出機中の溶融しているポリ アセタールコポリマー100 市景部に対して20%トリ エチルアミン水溶液を3.須量部添加して、押出機設定湯 部の分解を行った。第4級アンモニウム化合物を添加し て不安定部の分解除去を行なわないと、熱安定性が不良 である。

[0047]

【実施例7、8】比較例2で得られたペレットに寒旋例 1または実施例3のペレットを表3に示した割合で混合 し、そのまま射出成形して引張伸度を測定した。結果を 比較例1の引張伸度と合わせて表3にまとめて示した。 本発明の超高分子量ポリアセタールコポリマーと通常分 20 子量のポリアセタールを混合することにより、高い朝性 (引張倫摩が高い) を維持しながら溶動性を改良でき

[0 0 4 8]

[表1]

コモパー協が 三フッ化ホウ素設度 (ppm)	独現桜/	MFI (e/10 /2)	IZOD 海黎選問 (ker.cm/m)	tha.7.F.* th.** 7.55生態度 (anom/min)
		0.10	30.4	3.8
-		0.45	25.4	3.6
_	-	0.76	20.3	40
1.8-7		1.5	9.7	3.7
較好2 1,3-7 44/5> 11.0	-	8.6	6.6	4.1
例3 上4少社村 34		2.3	7.2	14.8

	44以析 计 4 对色速度	(Dimpme)	200	3.6	20.3		\$1471F th' # 1発生速度	3.8	68	3.7	
	IZOD 指导效应	29.8	30.7	30.0	26.9		引張仲度(%)	170	180	80	
	MP1	0.10	0.10	0.10	0.16		舞台後の MFI	1.5	1.8	1.6(比較例 1 単独)	
	三フッ化ホウ素機関	11.3	11.2	11.1	11.4			9.8(比較)2 だリアー)	9.8(比較例 2 木 17-)	- 1.6	
	数7.7.254代合物の使用 数(発素液解:2020)	1	42	82	1		超高分子ばり 配合するより7-のMEI 7-の和合(%) (e/10 分)	40 9.8()	70 9.8(
	類4級7×204代 第4級7×204代合物の使用 三フッ化ホウ素道度 合物の確数 最1億素後期202m) (com)	木散化の分組形位	木整化可分類数位	水融化が充分が対域を構造性	3		超高分子34 97-の MFI (8/10 分)	実施例7 0.10 (実施網1ポリナ)	異処領8 0.76 (実施例3ポリー)		
秦2		製施御4 7	-	女施伊6	比較例4	14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 1	**	実施例7 0	実施研8 0	KEW1	

[0 0 4 9] [発明の効果] 本発明の、特定の第4級アンモニウム化 合物の存在下に不安定な末端部の分解除去処理を経て得

られた、メルトフローインデックスMFIが1.0g/ 10分以下のポリアセタールコポリマー及びその組成物 は、高い靭性と熱安定性を有している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. '

C 0 8 L 59/00

//CC 0 8 L 59/00 101:00) 識別記号

FΙ C08L 59/00

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 BB003 BC023 BG003 BG132

C8001 CD003 CF003 CG003 CH022 CK023 CL003 CL012

CL022 CL032 CL052 CP032

DA017 DA067 DE056 DE066 DE098 DE138 DE226 DE236

DG028 DG038 DH046 DJ006

DK006 DL007 EC006 EG026

EG035 EJ066 EN026 EN036

EF015 EQ018 EQ026 EU076

EU166 EU176 EU186 EU196 EZ008 FA047 FA087 FD017

FD046 FD076 FD098 FD117

FD166 FD176 41032 AA05 AA32 AA33 AA34 AB06

AB34 AB36 AC03 AC07 AC19

AC49 AD32 AD37 AD38 AD41

AD44 AD46 AD47 AD51 AE03

AEI3 AEI4 AF08